



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DAMAR / GQAR

SUPERINTENDÊNCIA DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIRETORIA DE ENGENHARIA

ABRIL / 1985

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN N. 145 - CEP. 05459 - PINHEIROS
SAO PAULO - BRASIL

DETERMINAÇÃO DE MERCAPTANAS NA ATMOSFERA

CLASS	8300
A FOR	C338.d
COMBO	17008

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY

LIBRARY

1000 UNIVERSITY AVENUE, BERKELEY, CALIF. 94720

DATE

TIME



TÍTULO: DETERMINAÇÃO DE MERCAPTANAS NA ATMOSFERA

RELATÓRIO ORIGINAL ENCONTRA-SE NA: DIVISÃO DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

RESUMO

Dentre as diversas atividades a serem executadas em 1985 no projeto "Avaliação da Qualidade do Ar na Região de Campinas" encontra-se a avaliação de mercaptanas nas cidades de Americana e Mogi-Guaçu. Como não se possuía metodologia já implantada para o desenvolvimento desta atividade, o projeto "Desenvolvimento de Metodologia de Avaliação de Qualidade do Ar" previu tal implantação que é objeto deste relatório.

O método aqui descrito baseia-se na coleta de mercaptanas em solução de acetato de mercúrio/ácido acético e posterior determinação do material coletado via espectrofotométrica com desenvolvimento de cor baseado na reação de mercaptanas com N, N-dimetil-p-fenilenodiamina. O método se presta à determinação do total de mercaptanas presentes na atmosfera expresso como metil mercaptana. Nas condições de amostragem de 156 litros o método é sensível à concentração de $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sendo que o valor do limite de percepção de odor é de $\frac{4,12}{3,8} \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Este relatório contém 12 páginas.

1. PRINCÍPIO DO MÉTODO

1.1. O ar atmosférico é aspirado por sucção e borbuhlado em solução de acetato de mercúrio e ácido acético. As mercaptanas (tiois orgânicos) são retidas na solução e a esta, são adicionadas soluções fortemente ácidas de N, N-dimetil-p-fenilenodiamina e cloreto férrico, formando um complexo colorido. Em espectrofotômetro, mede-se a intensidade da cor do complexo e determina-se então a concentração de mercaptana total como metil mercaptana, uma vez que o método não é específico para uma mercaptana, embora seja mais sensível para tiois orgânicos de baixo peso molecular.

2. SENSIBILIDADE E FAIXA DE CONCENTRAÇÃO

2.1. Este método permite medidas de mercaptanas em faixa abaixo de $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para concentrações superiores, o período de amostragem deve ser reduzido e/ou aumentado o volume da solução absorvente antes ou após a coleta. A quantidade mínima detectável de metil mercaptana é $0,4 \mu\text{g}$ em volume final de 25 ml, utilizando celas com caminho ótico de 5 cm. Isto corresponde a concentração de $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para amostragem de 2 horas, sob vazão de 1,3 litros por minuto.

3. INTERFERENTE

3.1. A reação N,N-dimetil-p-fenilenodiamina também é sensível para a determinação de outros compostos contendo enxofre, inclusive o sulfeto de hidrogênio e dissulfeto de dimetila. A interferência potencial destes dois compostos é importante, uma vez que eles normalmente estão também presentes em determinadas emissões industriais. A seleção apropriada das condições de formação de cor minimiza a interferência de sulfeto de hidrogênio e dissulfeto de dimetila.

3.2. Caso, durante a coleta do ar o gás sulfídrico esteja presente, a solução absorvente poderá tornar-se turva. Neste caso, o precipitado deverá ser filtrado antes de proceder a análise. Estudos anteriores mostraram que 100 µg de H₂S produz uma cor equivalente a 1,5 a 2,0 µg de metil mercaptana (1). Outros estudos mostraram que o composto colorido formado não é sensível à presença de 150 µg de H₂S quando se lê no espectrofotômetro em comprimento de onda de 500 nm (2).

3.3. Após o término das amostragens, inexplicavelmente pode aparecer um tingimento amarelo em alguns borbulhadores. Testes efetuados mostraram que a solução absorvedora posteriormente tornou-se rosa. Formou-se então um precipitado após a adição dos reagentes para a formação

do complexo. Embora o precipitado tenha sido removido por filtração antes da medida no colorímetro, não se sabe se esta condição alterou a concentração aparente de mercaptana.

3.4. A absorvidade molar para a amina-mercaptana é $4,4 \times 10^3$ e $5,16 \times 10^3$ para o dissulfeto de dimetilamina. Na prática entretanto, a eficiência de coleta para dissulfeto de dimetila em solução de acetato de mercúrio é baixa. Deste modo a interferência real do dissulfeto de dimetila é desprezível.

3.5. Concentrações de dióxido de enxofre até $250 \mu\text{g}$ não exercem influência no desenvolvimento de cor quando é amostrada atmosfera teste de no máximo 300 ppm de SO_2 .

3.6. Concentrações de dióxido de nitrogênio até $700 \mu\text{g}$ não interferem quando amostrados em atmosfera teste contendo 6 ppm de NO_2 . Altas concentrações de NO_2 causam uma interferência positiva em presença de mercaptanas. Na ausência dos tiois orgânicos não ocorrem interferência.

3.7. O acetato de mercúrio necessita estar livre de íons mercuriosos. Caso estejam presentes, ocorrerá turbidez da solução devido a adição do reagente contendo íons cloreto na última etapa do procedimento analítico.

4. PRECISÃO E EXATIDÃO

4.1. O desvio padrão relativo foi de $\pm 2,6\%$, válido para o estudo efetuado com 4 mercaptanas (metil mercaptana a hexil mercaptana). Ocorreu variação do desvio à medida que alterou-se a mercaptana, sendo esta variação proporcional ao aumento do peso molecular da mercaptana.

5. MATERIAL

5.1. Bomba de vácuo de faixa operacional acima de 17. polegadas de mercúrio.

5.2. Orifício limitante (agulha hipodérmica) que forneça vazão entre 1 a 1,5 litros por minuto.

5.3. Porta filtro tipo Millipore, Ref. M000037PO ou equivalente, com filtro membrana.

5.4. Filtro de gasolina

5.5. Espectrofotômetro com celas de 5 cm de caminho óptico ou colorímetro com capacidade de medir a 500 nm.

5.6. Mangueiras de teflon.

- 5.7. Frasco absorvedor com haste de ponta porosa (FIGURA I).
- 5.8. Balões volumétricos de 25 ml.
- 5.9. Pipetas volumétricas.

6. REAGENTES

6.1. PUREZA

Os reagentes necessitam ser grau P.A.. A água deve ser destilada de acordo com as especificações padrões da ASTM.

- 6.2. As soluções quando não estiverem em uso, deverão permanecer na geladeira.

6.3. SOLUÇÃO ESTOQUE DE ÁCIDO AMINO-CLORÍDRICO

Dissolver 5,0 g de cloridrato de N,N-dimetil-p-fenileno diamina em 1 litro de ácido clorídrico concentrado. Guardar sob refrigeração e protegido da luz. Esta solução é estável pelo menos durante 6 meses.

6.4. SOLUÇÃO DE REISSNER

Dissolver 67,6 g de cloreto férrico hexa-hidratado em água destilada. Diluir para 500 ml e misturar com 500 ml de solução contendo 72 ml de ácido nítrico concentrado. Esta solução é estável.

6.5. REAGENTE DE TRABALHO

Misturar 3 volumes de solução amina (6.3) e 1 volume de solução de Reissner (6.4). Esta solução deve ser preparada antes de cada análise.

6.6. SOLUÇÃO ABSORVENTE (*)

Dissolver 50 g de acetato de mercúrio em 400 ml de água e adicionar 25 ml de ácido glacial. Diluir para 1 litro. É necessário que o acetato de mercúrio esteja livre de sais mercuriosos para prevenir a precipitação de cloreto mercurioso durante o desenvolvimento da cor. Mesmo o acetato de mercúrio grau reagente, algumas vezes contém ions mercuriosos. Determinar a aceitação de cada novo frasco de acetato de mercúrio, misturando 3 ml de ácido clorídrico concentrado e 3 ml de solução 5% de acetato. Caso a solução torne-se ^{branca} brusca, o acetato de mercúrio não é aceito.

(*) Acetato de mercúrio é altamente tóxico. Caso espirre na pele, lavar com água imediatamente.

6.7. METIL MERCAPTETO DE CHUMBO

Borbulhar lentamente o gás metil mercaptana em uma solução de acetato de chumbo a 10%, mantendo a solução sob agitação constante. Esta etapa deve ser efetuada em capela. Coletar os cristais amarelos sob filtração a vácuo. Lavar com água destilada e secar durante a noite sob vácuo, em câmara a 45°C. Guardar os cristais em frasco selado sob vácuo. Proteger da luz. Um mol desse mercapteto é equivalente a 2 moles de mercaptana.

6.8. SOLUÇÃO PADRÃO CONCENTRADO DE METIL MERCAPTETO DE CHUMBO

Pesar 156,6 mg de metil mercapteto de chumbo cristalino e dissolver em cerca de 20 ml de solução absorvente (6.6). Transferir para balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume com ^{Solução} ~~solução~~ absorvente. Agitar. Esta solução contém o equivalente a 500µg de metil mercaptana/ml.

6.9 SOLUÇÃO PADRÃO DE METIL MERCAPTANA - SOLUÇÃO TRABALHO

Pipetar 2 ml da solução padrão concentrada (6.8) em balão vomométrico de 100 ml. Completar o volume com solução absorvente (6.6) Agitar. Esta solução contém o equivalente a 10 µg de CH₃SH/ml.

7. CURVA PADRÃO

- 7.1. Pipetar 0,1; 0,4; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 ml de solução padrão de metil mercaptana - solução de trabalho (6.9) em balões volumétricos de 25 ml contendo 15 ml de solução absorvente (6.6). Agitar. Cada balão conterá respectivamente, 1, 4, 8, 10, 20, 40 e 80 μg de metil mercaptana.
- 7.2. Adicionar água em cada balão até atingir aproximadamente 22 ml. Agitar.
- 7.3. Adicionar 2,0 ml de reagente de trabalho (6.5.), preparado recentemente.
- 7.4. Completar o volume com água destilada. Agitar.
- 7.5. Preparar prova branca da mesma maneira, sem adicionar mercapteto de chumbo.
- 7.6. Após 30 minutos, medir as absorbâncias a 500 nm contra a prova branca, utilizando celas de 5 cm de caminho óptico.
- 7.7. Preparar uma curva padrão de absorbância versus μg total de metil mercaptana presente em cada balão.

8. AMOSTRAGEM

No frasco borbulhador, pipetar 15 ml de solução absorvente (6.6). Conectar o conjunto de amostragem e aspirar o ar por um período máximo de 2 horas a uma vazão entre 1,0 e 1,5 lpm.

9. ANÁLISE

- 9.1. Cuidadosamente, transferir a amostra do frasco borbulhador para um balão volumétrico de 25 ml.
- 9.2. Lavar 2 vezes o frasco borbulhador com 3 e 4 ml de água, transferindo as águas de lavagem para o balão. Agitar.
- 9.3. Pipetar 2,0 ml do reagente de trabalho preparado recentemente. Agitar.
- 9.4. Completar o volume com água destilada.
- 9.5. Preparar prova branca, pipetando 15 ml de solução absorvente, 2,0 ml de reagente de trabalho e completando o volume com água destilada. Agitar.
- 9.6. Após 30 minutos, efetuar a leitura em espectrofotômetro

a 500 nm em celas de 50 mm, contra a prova branca:

9.7. Através da curva de calibração, calcular a massa de mercaptana presente na solução.

10. CÁLCULO

$$C = \frac{c}{v}$$

onde: $C = \mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercaptana na atmosfera

$c = \mu\text{g}$ de mercaptana coletada na solução absorvente, obtida a partir do valor da absorbância da curva padrão.

$v =$ volume de ar amostrado em m^3 .

EQUIPE DE TRABALHO

Claudio Darwin Aionso

Jesuino Romano

Relatório elaborado por: Quím. Jesuino Romano

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ACGIH. Recomendado Method, 1964. Determination of total mercaptans in air. July.
02. MOORE. H., H.L. HELWING, and R.J. GRAUL. 1960. A spectrophotometric method for the determination of mercaptans in air. Ind. Hyg. J. 21, 466.
03. Methods of Air Sampling and Analysis. American Public Health Association 1977.

DATA: 11/05/71
NOME: DABAR
FUNÇÃO: Eng. Quím.
DEPARTAMENTO: Laboratório de Análises
ANEXO: 1

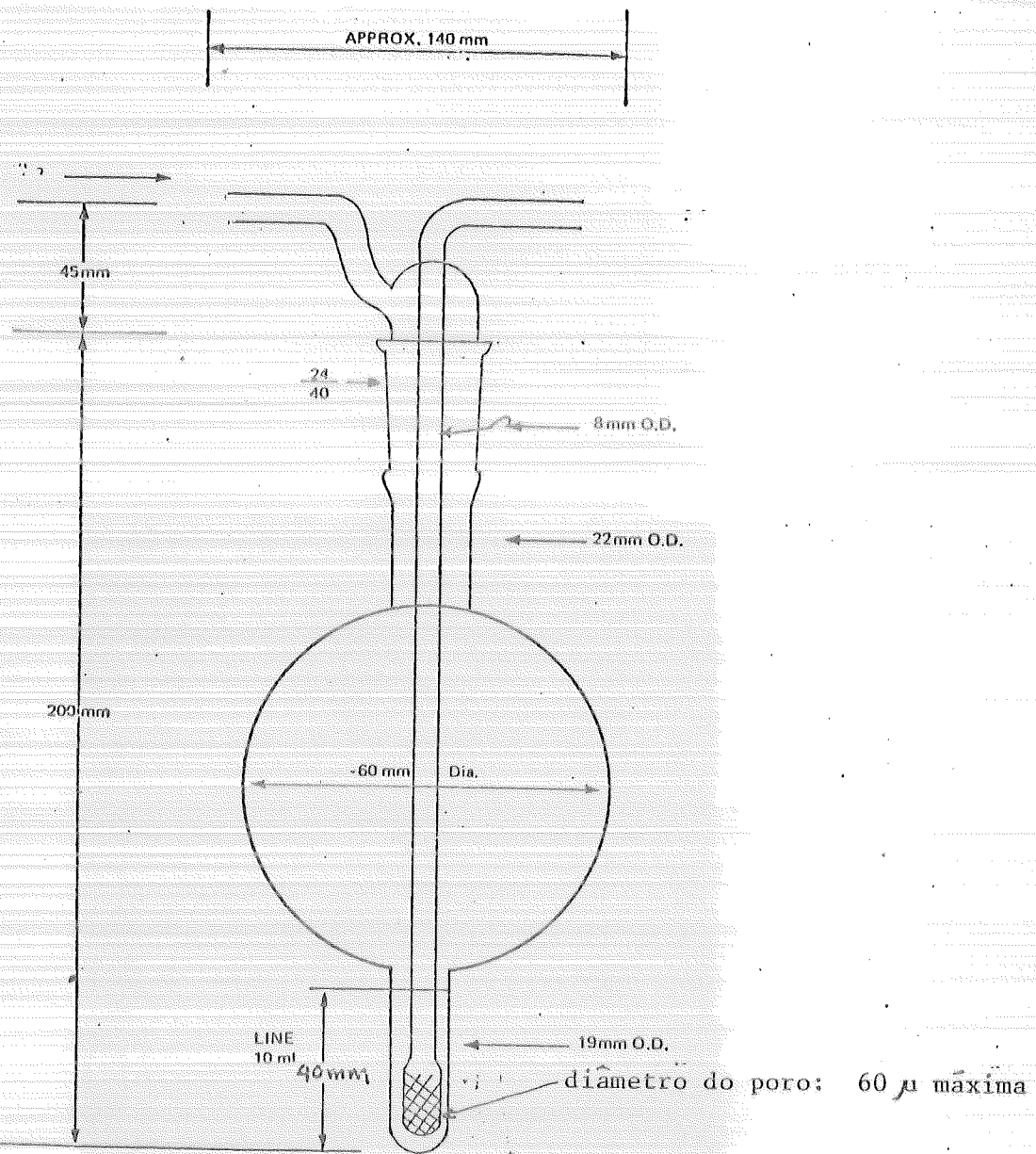


FIGURA I ABSORVEDOR

